

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

METHOD FOR GROWING GALLIUM NITRIDE THIN FILM

Patent Number: JP5109621

Publication date: 1993-04-30

Inventor(s): ENDO HIROSHI; others: 02

Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: ☐ JP5109621

Application Number: JP19910265835 19911015

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L21/203; C01B21/06; C23C16/34; H01L21/205; H01L33/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a GaN semiconductor thin film which is suitable for optical element at ultraviolet to blue color regions.

CONSTITUTION: When producing a GaN semiconductor thin film by the gas source MBE method, a thin film with an improved semiconductor property is obtained by supplying a raw material to a substrate 7 intermittently or alternately or providing a time where no raw materials are supplied, thus enabling flattening property and crystallinity to be improved and obtaining a semiconductor thin film which is optimum for a light-emitting element.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-109621

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 21/203	M	8422-4M		
C 0 1 B 21/06	N	7305-4G		
C 2 3 C 16/34		7325-4K		
H 0 1 L 21/205		7454-4M		
33/00	C	8934-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-265835	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番8号
(22)出願日	平成3年(1991)10月15日	(72)発明者	遠藤 宏 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	宮田 邦夫 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	今井 秀秋 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 渡辺 一雄

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系薄膜の成長方法

(57)【要約】

【目的】 紫外～青色領域の発光素子用として最適なGa-N系半導体薄膜を得ること。

【構成】 Ga-N系半導体薄膜をガスソースMBE法により作製する際、基板へ原料を間欠的に、もしくは交互に供給する又は原料供給を行わない時間を設けることにより半導体特性の良好な薄膜を得る。

【効果】 平坦性・結晶性を向上できるために、発光素子用として最適な半導体薄膜を得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスソースMBE法を用いて基板上にⅢⅤ族元素とⅤ族元素とを交互に供給することを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の成長方法。

【請求項2】 ガスソースMBE法を用いてⅤ族元素を連続的に供給しながらⅢⅤ族元素を間欠的に供給することを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の成長方法。

【請求項3】 ガスソースMBE法を用いて窒化ガリウム薄膜を作製する際に、薄膜成長中に基板への原料供給を行わない時間を設けることを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特にディスプレイ、光通信に最適な紫外域～青色発光ダイオードおよびレーザーダイオード等に用いることができる窒化ガリウム系薄膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子、特に可視域発光ダイオード(LED)は、広い分野において表示素子として使用されているが、従来、紫外域～青色発光ダイオードおよびレーザーダイオードは実用化されておらず、特に3原色を必要とするディスプレイ用として開発が急がれている。紫外域～青色発光ダイオードおよびレーザーダイオードとしては、ZnSe、ZnS、Ga₂NやSiCなどを用いたものが報告されている。

【0003】 窒化ガリウム(GaN)は、多くの場合、トリメチルガリウムやトリエチルガリウムを原料として用いたMOCVD法、あるいはVPE法によりサファイア基板上に連続的に原料を供給して成膜されている[Journal of Applied Physics, 56 P. 2367-2368 (1984)]。これらの方法では反応温度を高くする必要があり製造が難しい上に、窒素が不足しているためにキャリア密度が極めて大きくなり、良好な半導体特性が得られない。さらに、炭素を含有する原料を使用する必要があったり、成膜時の圧力が比較的高いために、薄膜中には炭素が不純物として多く取り込まれて特性の低いGaN系薄膜しか得られない。

【0004】 また、GaN系薄膜はGaNの単結晶基板がないため、ヘテロエピタキシー法による薄膜成長を行わなくてはならないという問題点がある。そのため、従来はサファイア基板を用いて、その上に成長させるGaN系薄膜の厚みを大きくしたり、AlNバッファ層を設けたりすることにより発光素子として使用するGaN系薄膜を得ていた。しかし、これらの方法によって得られるGaN系薄膜は不純物や結晶欠陥によると考えられるルミネッセンスが観測される等、発光素子としてはまだ不十分であり、またGaN系薄膜の厚みを大きくする必要もあるため発光素子として用いる場合には光の取り出し効率が下がる等の欠点がある。

2

【0005】 ところが、ガスソースMBE法を用いて成膜を行うことによって良好な特性の薄膜を作製できることが特開平3-179407号に記載されている。ガスソースMBE法は高真空中で成膜を行うために不純物の混入を抑えることができ、低温で成膜することができるために窒素空孔の少ない良好な薄膜を作製することができる。

【0006】 従来のガスソースMBE法を用いたGaN系薄膜の成長方法では基板上に連続的に原料を供給することから、2次元的な結晶成長を行うためには基板への原料供給レートや成長温度を高度に制御する必要があり、膜表面が平坦で欠陥が少なく結晶性の高い薄膜を再現性よく作製するためには十分ではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 発光素子用の半導体薄膜としての特性が良好なGaN系薄膜を作製するために、膜表面が平坦で欠陥が少なくルミネッセンス特性も良く、従って結晶性に優れている薄膜を再現性よく作製することが必要でありながら、まだ満足できるものではないのが現状である。本発明は、この問題点を解決して可視から紫外領域の発光素子に用いることができるGaN系薄膜を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ガスソースMBE法を用いて基板上に間欠的に原料を供給することにより成長させた窒化ガリウム系薄膜が、可視から紫外領域の発光素子材料として優れた特性を有することを見だし、さらに鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0009】 本発明は、ガスソースMBE法を用いて基板上にⅢⅤ族元素とⅤ族元素とを交互に供給すること、あるいはⅤ族元素を連続的に供給しながらⅢⅤ族元素を間欠的に供給すること、あるいは薄膜成長中に基板への原料供給を行わない時間を設けることを特徴とする窒化ガリウム系薄膜の成長方法である。ⅢⅤ族元素としては、ガリウムの金属、合金あるいは有機金属化合物を主として、必要に応じてIn、Al、Bのうち少なくとも1種の金属、合金あるいは有機金属化合物を併用することができる。合金の例としては、たとえばGa-In合金、In-Al合金、Ga-Al合金等を挙げることができる。有機金属化合物の例としては、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、トリメチルインジウム、トリメチルアルミニウムを挙げることができる。ここで、金属および合金は蒸発用ルツボより供給し、有機金属はガスセルを通じて供給する。

【0010】 Ⅴ族元素としては、窒素を主として、必要に応じてP、As、Sbのうち少なくとも1種を併用することができる。窒素源としてはアンモニア、ヒドラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、あるいはそれらの混合ガスを用いることができ、必要に応じて不活

3

性ガスを混合してもよい。その他には、窒素プラズマ、三フッ化窒素、三フッ化窒素と窒素あるいはヘリウムとの混合ガスを用いることができる。

【0011】このようなV族元素の供給量は基板表面においてIII族元素の供給量より大きくする必要があり、V族元素の供給量がIII族元素の供給量より小さくなると生成するGaN系薄膜からの窒素の抜けが大きくなるため良好なGaN系薄膜を得ることができなくなる。従って、基板表面におけるV族元素のビーム強度をIII族元素のビーム強度以上にするのが好ましい。

【0012】V族元素の供給方法としてはガスセルを用いればよく、これは窒化ボロン、アルミナ、石英、ステンレスなどの管を基板面に開口部を向けて薄膜成長装置内に設置し、バルブや流量制御装置、圧力制御装置を接続することにより供給量の制御や供給の開始・停止を行うことができるようにしたものである。また、クラッキングガスセルを使用することも窒素源を分解して活性窒素を基板表面に効率的に供給するということが好ましいものとなる。クラッキングガスセルとは、触媒の存在下において窒素源を加熱し、効率良く活性窒素を生成せしめるものであって、触媒としてはアルミナ、シリカ、窒化ホウ素、炭化ケイ素のようなセラミックスを繊維状あるいは多孔質状にして表面積を大きくすることが好ましいものとなる。クラッキングの温度は触媒の種類や窒素源の供給量等によって変えることが必要であるが、100～600℃の範囲に設定することが好ましいものとなる。P、As、Sbは固体ソースまたはガスソースとして供給することができる。

【0013】本発明において使用する基板としては、Si、Al₂O₃、ZnO、MgO、SiC、もしくはGaAs、InAsなどのIII-V族化合物、ZnSeなどのII-VI族化合物などの単結晶基板、石英ガラス、MESAガラス等のガラス基板を用いる。また、基板とGaN系薄膜との間にバッファ層としてアモルファス状の物質、例えばAlN、GaN、Si、SiC等、あるいは単結晶物質として、例えばAlN、ZnO、SiC等を設けることができる。なかでも、サファイア(Al₂O₃)においてR面基板を用いることが好ましく、そのオフ角は0.8度以下であることが高配向性のGaN薄膜を得るうえで好ましい。さらには、サファイアR面をサファイアc軸のR面射影を軸として9.2度回転させた面を用いることも好ましいものとなる。基板は基板加熱装置により200～900℃の範囲で加熱する。

【0014】本発明におけるGaN系薄膜とは、例えばGaNの他にGa_{1-x}Al_xN、Ga_{1-x}In_xN、Ga_{1-x}B_xNなどのGaNを主体とした混晶化合物薄膜のことである。さらに、GaN系薄膜を作製するときに不純物をドーピングして、キャリア密度制御、p型、i型あるいはn型制御を行うこともできる。ドーピングす

4

る不純物の例としてはMg、Zn、Be、Sb、Si、Ge、C、Sn、Hg、As、P等がある。これらのドーパントの種類、ドーピング量およびドーピングする位置を変えることによってキャリアの種類やキャリア密度を変えることができる。

【0015】本発明の窒化ガリウム系薄膜成長方法において、基板上へのIII族元素およびV族元素の供給および停止する方法としては、固体ソースの場合はルツボのシャッターを開閉することによって行い、ガスソースについてはガスセルのバルブの開閉によって行うことができる。たとえば、III族元素として固体ソースを用い、V族元素としてはガスソースを用いて、基板上にIII族元素およびV族元素を交互に供給する場合、III族元素用ルツボのシャッターを開き、0.1から10原子層分のIII族元素を供給した後、シャッターを閉じると同時にガスセルからV族元素を 1×10^{18} から $1 \times 10^{20}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給し、0.1から100秒後にV族元素の供給を停止すると同時にIII族元素用ルツボのシャッターを開きIII族元素の供給を行い、以下同様にくりかえして必要な厚さの薄膜を得るものである。ここで、III族元素は、1回のシャッター開閉によってちょうど1原子層分供給する成長法が結晶性の良好な薄膜を形成するうえでより好ましいものである。

【0016】この様に原子層オーダーで元素供給量を制御するための有力な手段として高速電子線回折法がある。成膜を行いながら回折スポットの輝度変化を観測すると原子層の積層に対応した振動が得られる。従って、シャッターおよびバルブの開閉を電子線回折の振動と同期させることによって原子層オーダーで元素供給量を制御することができる。

【0017】基板上にV族元素を連続的に供給しながらIII族元素を間欠的に供給する場合は、ガスセルからV族元素を 1×10^{18} から $1 \times 10^{20}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で連続的に供給しながらIII族元素用ルツボのシャッターを開き、III族元素を0.1から10原子層分供給した後シャッターを閉じる。シャッターを閉じてから0.1から100秒後に再びシャッターを開いて以下同様に繰り返し、必要な厚さの薄膜を得る。ここで、III族元素は、1回のシャッター開閉によってちょうど1原子層分供給する成長法が結晶性の良好な薄膜を作成するうえでより好ましいものである。

【0018】さらに、成膜の途中にIII族元素、V族元素のいずれの供給も行わない時間を設けることによって、各元素が表面上を拡散することができるようにして、より平坦で欠陥が少なく、結晶性の高い薄膜を形成することができる。ここで、III族元素、V族元素のいずれの供給も行わない時間は、連続して0.1から100秒とし、1回の成膜中に複数回設けることができる。

[0019] 本発明の窒化ガリウム薄膜の成長方法の1例を挙げる。真空容器内にGa金属を入れた蒸発用ルツボと、内部にアルミナファイバーを充填したクラッキングガスセルを備えたガスソースMBEを装置として用いた。基板としてはサファイアのR面を用い、750℃に加熱した。Gaのルツボは1050℃に加熱した。クラッキングセルは400℃に加熱して、アンモニアを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給しサファイア基板に吹き付けた。この状態でルツボのシャッターを開けGaを1原子層分供給した後シャッターを閉じた。20秒後、再びシャッターを開けて1原子層分のGaを供給した。これをくりかえして、0.8 μm の窒化ガリウム薄膜を得た。

[0020] 本発明に於ける、基板への間欠的な原料供給によって良好なGa_xN_{1-x}薄膜が得られる機構については、原料の供給停止時間を設けることによって基板表面に供給された原料の拡散を促し、Ga_xN_{1-x}系薄膜の2次元成長を促したことによると推定している。実際に、Ga_xN_{1-x}系薄膜を半導体部品、とくに発光素子(LED)やレーザーダイオードを作製する場合においては、これらの混晶系のGa_xN_{1-x}系薄膜やドーピングしたGa_xN_{1-x}系薄膜を組み合わせて、pn接合、シングルヘテロ構造、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造、超格子構造等の構造を持った素子を作製するものである。

[0021]

[実施例] 以下、実施例によりさらに詳細に説明する。

[0022]

[実施例1] アンモニアガスを用いたガスソースMBE法により、Ga_xN_{1-x}薄膜を成膜した例について説明する。図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ2、クラッキングガスセル5、および基板加熱ホルダー6を備えたガスソースMBEを装置として用いた。

[0023] 蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、1020℃に加熱した。アンモニアガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したクラッキングガスセル5を使用し、400℃に加熱して、アンモニアガスを直接に基板7に吹き付けるようにして $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給した。基板7としてはサファイアR面をサファイアC軸のR面射影を軸として9.2度回転させた面を用いた。そのオフ角は0.4度以下のものをを用いた。基板の大きさは、20mm角とした。

[0024] 真空容器内の圧力は、成膜時において 1×10^{-8} Torrであった。成膜時の炭素含有不純物を四重極質量分析計8により測定したところ、一酸化炭素が 2×10^{-8} Torrで二酸化炭素が 7×10^{-10} Torrであった。まず、基板7を900℃でアンモニアガスを供給しながら15分間加熱し、ついで850℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はまずアンモニアガスを供給せずにGaのルツボのシャッターを開けて、1Å/secの成膜速度で1原子層分のGaを供給する。次にシャッターを閉じて

Gaの供給を止めると同時にアンモニアガスを供給し、20秒後に再びアンモニアガスの供給を止めてGaの成膜を行う。これをくりかえして膜厚0.7 μm のGa_xN_{1-x}薄膜を作製した。このGa_xN_{1-x}薄膜の電子密度および移動度をファンデア・ボー法により測定したところ、それぞれ $9 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $120 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。また、200Kにおいてカソードルミネッセンスを測定したところ、図2に示すように3.5eV付近にピークを持つスペクトルが得られた。また、薄膜成長過程において高速電子線回折による観察を行った。膜厚1000Å成膜時の結晶構造を示す、[1, 2, -3, 0]方向に電子線を入射した場合の回折パターンを図3に示す。図3において、原子層オーダーで平坦であることを示すストリークパターンが見られる。

[0025]

[実施例2] 蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、1020℃に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したクラッキングガスセル5を使用し、200℃に加熱して、ガスを直接に基板7に吹き付けるようにして $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給した。

[0026] 基板7としては20mm角の大きさ、オフ角が0.5度以下のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において 2×10^{-8} Torrであった。成膜時の炭素含有不純物を四重極質量分析計8により測定したところ、一酸化炭素が 1×10^{-8} Torrで二酸化炭素が 6×10^{-10} Torrであった。

[0027] まず、基板7を900℃でアンモニアガスを供給しながら15分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアガスをクラッキングガスセル5から供給しながらGaのルツボのシャッターを開けて行い、1Å/secの成膜速度で成膜を行う。1原子層分成膜する毎にGaの供給を止め20秒の待ち時間の後に再びGaの成膜を開始し、これをくりかえして膜厚0.8 μm のGa_xN_{1-x}薄膜を作製した。

[0028] このGa_xN_{1-x}薄膜の電子密度および移動度をファンデア・ボー法により測定したところ、それぞれ $8 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $100 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。また、200Kにおいてカソードルミネッセンスを測定したところ、3.5eV付近にピークを持つスペクトルが得られた。

[0029]

[実施例3] 蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、1020℃に加熱した。蒸発用ルツボ4にはマグネシウム金属を入れ310℃に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したクラッキングガスセル5を使用し、300℃に加熱して、ガスを直接に基板7に吹き付けるようにして $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給した。

[0030] 基板7としては20mm角の大きさ、オフ角

7

が0.5度以下のサファイアR面を使用する。真空容器内の圧力は、成膜時において 2×10^{-9} Torrであった。成膜時の炭素含有不純物を四重極質量分析計8により測定したところ、一酸化炭素が 2×10^{-9} Torrで二酸化炭素が 5×10^{-10} Torrであった。

【0031】まず、基板7を900℃で三フッ化窒素を供給しながら15分間加熱し、ついで700℃の温度に保持し成膜を行う。成膜は三フッ化窒素をクラッキングガスセル5から供給しながらGaのルツボのシャッターと同時にマグネシウムのルツボのシャッターを開けて、1原子層分のGaを供給した後、両方のシャッターを同時に閉じて20秒間基板へのGaおよびMgの供給を停止した。その後再び同時にシャッターを開けて同様にくりかえし、1μmの厚さのドーピング薄膜を形成した。

【0032】このようにして作製したドーピング薄膜は抵抗率 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ の絶縁体であった。また、200 Kにおいてカソードルミネッセンスを測定したところ3.5 eV付近にピークをもつスペクトルが得られた。

【0033】

【実施例4】ガスソースMBE法によりGa_{1-x}In_xN混晶薄膜を作製した例について説明する。蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ1020℃に加熱し、蒸発用ルツボ3にはInを入れ660℃に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したクラッキングガスセル5を使用し、450℃に加熱して、ガスを直接に基板7に吹き付けるようにして $2 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給した。

【0034】基板7としては20mm角の大きさ、オフ角が0.5度以下のサファイアR面を使用した。真空容器内の圧力は、成膜時において 1×10^{-9} Torrであった。成膜時の炭素含有不純物を四重極質量分析計8により測定したところ、一酸化炭素が 1×10^{-9} Torr、二酸化炭素が 6×10^{-10} Torr、メタンが 5×10^{-11} Torrであった。

【0035】まず、基板7を900℃でアンモニアガスを供給しながら15分間加熱し、ついで800℃の温度に保持し成膜を行った。成膜はクラッキングガスセル5から供給しながらGaとInのルツボのシャッターを開けて行い、1Å/secの成膜速度で成膜を行った。但し、1原子層分のGaおよびInを供給するごとにルツボのシャッター16を閉じて基板へのGaおよびInの供給を止め30秒後に再びシャッターを開き、これをくりかえして0.8μmのGa_{1-x}In_xN混晶薄膜(x=0.2)を作製した。

【0036】この混晶薄膜のキャリアー密度および移動度をファンデア・ボー法により測定したところ、それぞれ $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、 $110 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。また、200 Kにおいてカソードルミネッセンスを測定したところ3.5 eV付近にピークをもつスペクトルが得られた。

8

【0037】

【実施例5】図1に示すような真空容器1内に、蒸発用ルツボ2、クラッキングガスセル5、および基板加熱ホルダー6を備えたガスソースMBEを装置として用いた。蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、1020℃に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したクラッキングガスセル5を使用し、400℃に加熱して、ガスを直接に基板7に吹き付けるようにして $1 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給した。

【0038】基板7としてはサファイアR面をサファイアC軸のR面射影を軸として9.2度回転させた面を用いた。そのオフ角は0.3度以下のものを用いた。基板の大きさは、20mm角とした。真空容器内の圧力は、成膜時において 3×10^{-9} Torrであった。成膜時の炭素含有不純物を四重極質量分析計8により測定したところ、一酸化炭素が 3×10^{-9} Torrで二酸化炭素が 7×10^{-10} Torrであった。

【0039】まず、基板7を900℃でアンモニアガスを供給しながら15分間加熱し、ついで750℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアガスをクラッキングガスセル5から供給しながらGaのルツボのシャッターを開けて行い、1Å/secの成膜速度で成膜を行う。1原子層分のGaを供給した後にGaの供給を止め20秒後にアンモニアガスの供給も止めて10秒後に再びGaの成膜を開始し、これをくりかえして膜厚0.8μmのGa_{1-x}N薄膜を作製した。

【0040】このGa_{1-x}N薄膜のキャリアー密度および移動度をファンデア・ボー法により測定したところ、それぞれ $6 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $130 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。また、200 Kにおいてカソードルミネッセンスを測定したところ、3.5 eV付近にピークをもつスペクトルが得られた。

【0041】

【実施例6】蒸発用ルツボ2にはGa金属を入れ、1020℃に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバーを充填したクラッキングガスセル5を使用し、200℃に加熱して、ガスを直接に基板7に吹き付けるようにして $1 \times 10^{18} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ のビーム強度で供給した。

【0042】基板7としては20mm角の大きさ、オフ角が0.4度以下のサファイアR面を使用した。真空容器内の圧力は、成膜時において 2×10^{-9} Torrであった。成膜時の炭素含有不純物を四重極質量分析計8により測定したところ、一酸化炭素が 2×10^{-9} Torrで二酸化炭素が 6×10^{-10} Torrであった。

【0043】まず、基板7を900℃でアンモニアガスを供給しながら15分間加熱し、ついで850℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はまずアンモニアガスを供給せずにGaのルツボのシャッターを開けて、1Å/secの成膜速度で1原子層分のGaを供給する。次にシャッ

9

ターを閉じてGaの供給を止めると同時にアンモニアガスを供給し、20秒後に再びアンモニアガスの供給を止め、10秒後再びGaの供給を行う。これをくりかえして膜厚0.7 μm のGa_{0.49}N_{0.51}薄膜を作製した。

【0044】このGa_{0.49}N_{0.51}薄膜のキャリア密度および移動度をファンデア・ポール法により測定したところ、それぞれ $7 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $180 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。また、200Kにおいてカソードルミネッセンスを測定したところ、3.5eV付近にピークを持つスペクトルが得られた。さらに、成膜を行いながら【1, 2, -3, 0】方向から電子線を入射して高速電子線回折による観察を行った。その結果、500Å程度成膜した時点で、膜表面が原子層オーダーで平坦であることを示すストリークパターンが見られた。

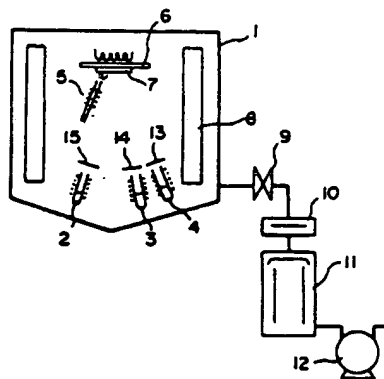
【0045】

【発明の効果】本発明によるGa_{0.49}N_{0.51}系薄膜作製方法によれば、膜の結晶性を向上することができることから、キャリア密度を低減でき、膜平坦性も向上できるので、優れた半導体発光素子用Ga_{0.49}N_{0.51}系薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜作製に用いたガスソースMBE装置の概略図である。

【図1】



10

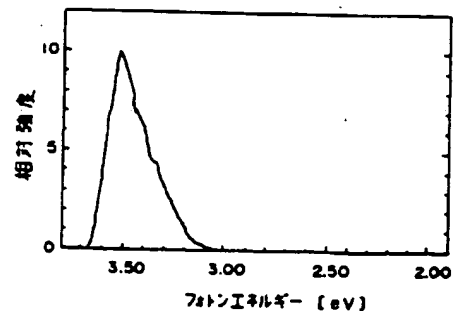
【図2】カソードルミネッセンスの測定結果を示すスペクトル図である。

【図3】実施例1で得られた窒素ガリウム薄膜の1000Å成膜時の結晶構造を示す高速電子線回折写真である。

【符号の説明】

1. 真空容器
2. 蒸発用ルツボ
3. 蒸発用ルツボ
4. 蒸発用ルツボ
5. ガスセル
6. 基板加熱ホルダー
7. 基板
8. 四重極質量分析計
9. クライオパネル
10. バルブ
11. コールドトラップ
12. 油拡散ポンプ
13. 油回転ポンプ
14. シャッター
15. シャッター
16. シャッター

【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成3年10月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

